

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁷ : C07C 29/42	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/09465 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 24. Februar 2000 (24.02.00)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/05933 (22) Internationales Anmeldedatum: 13. August 1999 (13.08.99) (30) Prioritätsdaten: 198 37 211.6 17. August 1998 (17.08.98) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KINDLER, Alois [DE/DE]; Goethestrasse 81, D-67165 Waldsee (DE). BRUNNER, Melanie [DE/DE]; Anton-Bruckner-Strasse 10, D-67105 Schifferstadt (DE). TRAGUT, Christian [DE/DE]; Erlenweg 19, D-67157 Wachenheim (DE). HENKELMANN, Jochem [DE/DE]; Bassermannstrasse 25, D-68165 Mannheim (DE). (74) Anwalt: ISENBRUCK, Günter; Bardehle-Pagenberg-Dost-Altenburg-Geissler-Isenbruck, Theodor-Heuss-Anlage 12, D-68165 Mannheim (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: CA, CN, IN, JP, KR, RU, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>
(54) Title: METHOD FOR PRODUCING ALKYNE DIOLS (54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON ALKINDIOLEN (57) Abstract <p>The invention relates to a method for producing alkyne diols by reacting ketones with acetylenic hydrocarbons in an organic solvent in the presence of a base which contains potassium alcoholates of primary and/or secondary alcohols. The alkyne diols are produced while forming adducts which precipitate out of the reaction mixture and which are comprised of alkyne monoalcohols and/or alkyne diols and a base. The stoichiometries of the reaction partners are selected such that gelatinous adducts are formed which comprise a spherical surface, whereby the reaction mixture remains agitable during the entire reaction.</p> (57) Zusammenfassung <p>Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Alkindiolen durch Umsetzung von Ketonen mit acetylenischen Kohlenwasserstoffen in einem organischen Lösungsmittel in Gegenwart von Base, die Kaliumalkoholate primärer und/oder sekundärer Alkohole enthält, unter Bildung von aus der Reaktionsmischung ausfallenden Addukten aus Alkinmonoalkoholen und/oder Alkindiolen und Base. Die Stöchiometrien der Reaktionspartner werden dabei so gewählt, daß gelartige Addukte entstehen, die eine sphärische Oberfläche aufweisen, wodurch die Reaktionsmischung während der gesamten Umsetzung rührbar bleibt.</p>		

5

Verfahren zur Herstellung von Alkindiolen

10

15 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Alkindiolen durch Umsetzung von Ketonen mit acetylenischen Kohlenwasserstoffen unter Verwendung von Kaliumalkoholaten.

Für die Herstellung von Alkindiolen sind eine Reihe von Herstellungsverfahren
20 bekannt.

Mit Hilfe des Reppeschen Ethinylierungsverfahrens, durch Umsetzung von Aldehyden wie Formaldehyd und Acetaldehyd mit Acetylen an Kupferacetylid als Katalysator, sind sekundäre Alkinmonoalkohole und Glycole in guten Ausbeuten
25 erhältlich. Bei höheren Aldehyden führt diese Methode jedoch zu unbefriedigenden Ergebnissen.

Besonders problematisch ist die Herstellung von tertiären Alkindiolen durch Umsetzung von Ketonen mit acetylenischen Kohlenwasserstoffen unter Verwendung
30 von Basen. Die meisten der bisher beschriebenen Verfahren verwenden fein verteiltes, möglichst wasserfreies KOH-Pulver in organischen Lösungsmitteln wie THF, Diisopropylether, Dioxan, Methylal oder Acetaldehyddibutylacetal. Nachteilig bei diesen Verfahren ist, daß in den meisten Fällen Gemische aus Monoalkinolen und Alkindiolen mit einem erheblichen Anteil an Monoalkinolen erhalten werden.

35 Ein weiterer Nachteil ist, daß die in den genannten Lösungsmitteln entstehenden Suspensionen durch die Bildung nadelförmiger kristalliner Addukte aus KOH und tertiären Monoalkinolen und Alkindiolen so viskos werden, daß die Rührbarkeit erheblich erschwert wird. Dadurch ist eine gute Durchmischung und damit eine geregelte Abfuhr der Reaktionswärme erschwert bzw. nicht möglich. Das führt

neben geringen Umsätzen auch zu sicherheitstechnischen Problemen. Eine mögliche Verwendung größerer Lösungsmittelmengen hat relativ geringe Wirkung auf das Viskositätsprofil und ist in der Regel nicht wirtschaftlich, da die verwendeten Lösungsmittel teuer sind.

5

In der EP-A 0 285 755 ist ein Verfahren zur Herstellung von tertiären Alkindiolen durch Umsetzung von Ketonen mit Acetylen beschrieben. Dabei wird Acetylen mit Carbonylverbindungen und KOH-Pulver als Base umgesetzt. Als Lösungsmittel werden Alkyl-tert.-butylether verwendet. Dabei werden das Keton und Acetylen in einem Molverhältnis von 1 : 1 bis 3 : 1 eingesetzt und KOH und Keton in einem Molverhältnis von 1 : 1 bis 1,6 : 1. Aufgrund des eingesetzten Lösungsmittels sollen gut rührbare Reaktionsgemische erhalten werden. Die Lehre dieser Anmeldung konnte jedoch nicht nachvollzogen werden (Vergleichsbeispiel 2). Nachteilig an diesem Verfahren ist außerdem der Einsatz von speziellen, teuren Lösungsmitteln, so daß das Verfahren nicht wirtschaftlich ist.

15

In der DE-A 20 08 675 wird die Herstellung tertiärer Alkindiole durch Umsetzung von Ketonen mit Acetylen unter Verwendung von Kaliumalkoholaten primärer und sekundärer Alkohole mit begrenzter Wasserlöslichkeit beschrieben. Als Lösungsmittel können aliphatische, cycloaliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe eingesetzt werden. Auch die DE-A 20 47 446 beschreibt die Verwendung von Kaliumalkoholaten zur Herstellung von Alkindiolen bei der Umsetzung von Alkinmonoalkohlen mit Ketonen.

20

In beiden Verfahren ist ein Ansteigen der Viskosität der Reaktionsmischung im Verlauf der Reaktion festzustellen. Eine gute Durchmischung des Reaktionsansatzes und die geregelte Abfuhr der Reaktionswärme sind daher erschwert, so daß die bereits erwähnten Probleme auch bei diesen Verfahren auftreten.

25

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, ein Verfahren zur Herstellung von Alkindiolen bereitzustellen, das mit einer wirtschaftlich vertretbaren Menge eines

30

gebräuchlichen organischen Lösungsmittels auskommt. Die Reaktionsmischung soll während der gesamten Reaktionsdauer gut rührbar bleiben, so daß eine geregelte Abfuhr der Reaktionswärme und gute Umsätze gewährleistet sind.

5 Die Lösung dieser Aufgabe geht aus von einem Verfahren zur Herstellung von Alkindiolen durch Umsetzung von Ketonen mit acetylenischen Kohlenwasserstoffen in einem organischen Lösungsmittel in Gegenwart von Base, die Kaliumalkoholate primärer und/oder sekundärer Alkohole enthält, unter Bildung von aus der Reaktionsmischung ausfallenden Addukten aus Alkinmonoalkoholen und/oder
10 Alkindiolen und Base. Das erfindungsgemäße Verfahren ist dann dadurch gekennzeichnet, daß die Stöchiometrien der Reaktionspartner so gewählt werden, daß gelartige Addukte entstehen, die eine sphärische Oberfläche aufweisen, wodurch die Reaktionsmischung während der gesamten Umsetzung rührbar bleibt.

15 Bei den ausfallenden Addukten handelt es sich um Addukte der Base mit während der Umsetzung gebildeten Alkinmonoalkoholen oder Alkindiolen. Bei Einhaltung einer geeigneten Stöchiometrie der Reaktionspartner sind diese Addukte gelartig und nicht nadelförmig kristallin. Unter einer sphärischen Oberfläche ist im Sinne der Erfindung eine abgerundete, vorzugsweise kugelhähnliche Oberfläche, wie sie in
20 gelartigen Addukten vorliegt, zu verstehen. Dadurch wird erreicht, daß keine die Rührbarkeit erheblich erschwerende Verzahnung wie bei kristallinen, nadelförmigen Addukten erfolgt sondern, daß die ausgefallenen Addukte beim Rühren aneinander vorbeigleiten können. Damit ist eine geregelte Abfuhr der Reaktionswärme und eine deutlich bessere Durchmischung der Reaktionspartner möglich. Neben einer vor-
25 teilhaften Auswirkung auf die Umsätze der Reaktion ist eine geregelte Abfuhr der Reaktionswärme auch aus sicherheitstechnischen Gründen erwünscht. Wenn diese nicht gewährleistet ist, kann es lokal zu einer Überschreitung der Zersetzungstemperatur der in der Reaktionsmischung vorhandenen Substanzen kommen und so zu spontanen Zersetzungen.

30

Unter acetylenischen Kohlenwasserstoffen sind im Sinne der vorliegenden

Erfindung Acetylen und aus Carbonylverbindungen und Acetylen hergestellte Monoalkinole zu verstehen.

In dem erfindungsgemäßen Verfahren wird in einer bevorzugten Ausführungsform
5 Acetylen als acetylenischer Kohlenwasserstoff eingesetzt. Aufgrund der guten Durchmischung kann die Stöchiometrie der Edukte dabei so gewählt werden, daß Acetylen stöchiometrisch bezüglich des Ketons eingesetzt wird. Dabei ist unter stöchiometrisch ein Verhältnis von Keton zu Acetylen von 1,9 : 1 bis 2,1 : 1, bevorzugt von 2 : 1 zu verstehen. Das Verhältnis von Kaliumalkoholat zu Keton
10 beträgt 0,9 : 1 bis 2,1 : 1, bevorzugt 1 : 1 bis 1,5 : 1, besonders bevorzugt 1,1 : 1 bis 1,3 : 1. Das gewählte Verhältnis von Alkoholat zu Keton ist ein wesentlicher Faktor, um die Rührbarkeit der Reaktionsmischung zu gewährleisten, da bei dem gewählten Verhältnis keine nadelförmigen Addukte, sondern gelförmige Addukte mit einer sphärischen Oberfläche gebildet werden.

15

Die Konzentrationen der Reaktionspartner in der Reaktionsmischung können durch das Gewichtsverhältnis zwischen Keton und einer Suspension aus Lösungsmittel und Base angegeben werden. Die Konzentration, bei der die Reaktionsmischung gut rührbar bleibt, ist abhängig von den Reaktionsbedingungen und insbesondere
20 vom eingesetzten Keton, Lösungsmittel und Alkoholat. Bei Einsatz einer Suspension von Kalium-*iso*-Butylat in Xylol und Aceton beträgt das Gewichtsverhältnis zwischen Keton und der Suspension im allgemeinen mindestens 1 : 2,5, bevorzugt zwischen 1 : 2,5 bis 1 : 8, besonders bevorzugt 1 : 6,5.

25 In einer weiteren Ausführungsform werden als acetylenische Kohlenwasserstoffe Alkinmonoalkohole eingesetzt. Die Herstellung der Alkinmonoalkohole durch Umsetzung von Acetylen mit Carbonylverbindungen kann nach in der Literatur bekannten Verfahren erfolgen.

30 Als Carbonylverbindungen können dabei aliphatische und aromatische Aldehyde und Ketone eingesetzt werden. Bevorzugt werden Ketone eingesetzt, wobei der

Einsatz aliphatischer Ketone besonders bevorzugt ist. Diese können linear, verzweigt oder cyclisch sein. Bevorzugt werden Ketone mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen eingesetzt, ganz besonders bevorzugt sind Aceton, Methylisobutylketon und Cyclohexanon.

5

Demgemäß werden als Acetylenmonoalkohole besonders bevorzugt Methyl-butinol, 3,5-Methyl-hex-1-in-3-ol und 3-Cyclohexyl-prop-1-in-3-ol eingesetzt.

Das Verhältnis von Alkinmonoalkohol zu Keton beträgt 1 : 0,8 bis 1 : 1,2, bevorzugt 1 : 1. Das Verhältnis von Kaliumalkoholat zu Keton beträgt 1,5 : 1 bis 2,2 : 1, 10 bevorzugt bei 1,9 : 1 bis 2,1 : 1, besonders bevorzugt bei 2 : 1. Durch die gewählten Molverhältnisse werden die Rührbarkeit der Reaktionsmischung und somit gute Umsätze und eine geregelte Wärmeabfuhr ermöglicht.

15 Als Ketone können bei der Umsetzung von Ketonen mit acetylenischen Kohlenwasserstoffen aliphatische und aromatische Ketone eingesetzt werden. Bevorzugt ist der Einsatz von aliphatischen Ketonen. Diese können linear, verzweigt oder cyclisch sein. Besonders bevorzugt werden aliphatische Ketone mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen, ganz besonders bevorzugt mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen 20 eingesetzt. Unter diesen sind Aceton, Methylisobutylketon und Cyclohexanon bevorzugt. Ganz besonders bevorzugt ist der Einsatz von Aceton.

Als Lösungsmittel sind insbesondere Kohlenwasserstoffe und Ether geeignet. Bevorzugt werden aliphatische und/oder aromatische Kohlenwasserstoffe eingesetzt. 25 Besonders bevorzugt sind Kohlenwasserstoffe mit einem Siedebereich von 80 bis 180 °C. Ganz besonders bevorzugt werden aliphatische Kohlenwasserstoffe wie Benzingemische, cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe wie Cyclohexan oder aromatische Kohlenwasserstoffe wie Benzol, Toluol, Xylol, Cumol oder p-Isopropylbenzol eingesetzt. Ganz besonders bevorzugt wird Xylol eingesetzt.

30

Als Kaliumalkoholate werden Kaliumalkoholate sekundärer und/oder primärer

Alkohole eingesetzt. Dabei sind Alkoholate von C₃- bis C₈-Alkoholen, welche linear, verzweigt oder cyclisch sein können, bevorzugt.

Beispielsweise können die Alkoholate primärer Alkohole wie n-Butanol, Isobutanol,
5 n-Pentanol, 2-Ethylbutanol-4, 2-Methylbutanol-1, 2,2-Dimethylpropanol-1, Hexanol, 2-Ethylhexanol sowie die Kaliumalkoholate sekundärer Alkohole wie Butanol-2, Pentanol-2, Pentanol-3, Methylbutanol-3 und Cyclohexanol eingesetzt werden. Besonders bevorzugt ist der Einsatz von Kaliumbutylaten, insbesondere von Kalium-*iso*-Butylat.

10

Ein Verfahren zur Gewinnung der Kaliumalkoholate ist in DE-A 20 08 675 beschrieben. Dazu wird wäßrige Kalilauge (z.B. eine 50 gew.-%ige wäßrige KOH-Lösung) mit überschüssigem Alkohol unter Rückflußkühlung zum Sieden erhitzt. Am Kopf einer Fraktionierkolonne wird aus dem sich bildenden zweiphasigen
15 Azeotrop mit Wasser die untere wäßrige Schicht entfernt, der Alkohol aber wieder als Rücklauf der Kolonne zugeführt. In kurzer Zeit erhält man so eine Lösung des gewünschten Kaliumalkoholats. Nach Zugabe eines Kohlenwasserstoffs oder Ethers, der höher siedet als der verwendete Alkohol, wird der überschüssige Alkohol abdestilliert. Zurück bleibt ein alkoholfreies Kaliumalkoholat, daß im
20 Kohlenwasserstoff zum Teil suspendiert, zum Teil gelöst ist.

Bei der Umsetzung von acetylenischen Kohlenwasserstoffen mit Carbonylverbindungen werden vorzugsweise alkoholfreie Kaliumalkoholate eingesetzt. Die Anwesenheit von Alkohol ist jedoch im allgemeinen nicht störend.

25

Als Base wird eine Mischung aus KOH und Kaliumalkoholat oder reines Kaliumalkoholat eingesetzt. Beispielsweise beträgt das Gewichtsverhältnis von KOH zu Kaliumbutylat vorzugsweise 30 : 70 bis 0 : 100 Gew.-%, besonders bevorzugt 5 : 95 bis 1 : 99 Gew.-%. Ganz besonders bevorzugt ist ein Verhältnis
30 von KOH zu Kaliumbutylat von 1 : 99 Gew.-%.

Die Umsetzungstemperatur beträgt im allgemeinen 0 bis 50°C, bevorzugt 20 bis 30°C. Besonders bevorzugt wird die Umsetzung bei etwa 30°C durchgeführt.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird zunächst eine Suspension aus Kaliumbase und Lösungsmittel hergestellt. Anschließend werden das Keton und Acetylen, bzw. das Keton und der Alkinmonoalkohol in dem entsprechenden Molverhältnis synchron in die Suspension aus Kaliumbase und Lösungsmittel eingeleitet. Die erhaltenen Reaktionsgemische können in üblichen Rührkesseln gut gerührt werden. Die Reaktionsdauer ist unter anderem abhängig von der eingesetzten Menge der Ausgangsstoffe. Sie beträgt beispielsweise bei Einsatz von 1 Mol Base zwischen 4 und 8 Stunden, bevorzugt 6 Stunden. Dabei werden das Keton und das Acetylen bzw. der Alkinmonoalkohol bevorzugt innerhalb von 4 Stunden synchron zudosiert und im Anschluß wird 2 Stunden nachgerührt. Nach Reaktionsende wird mit Wasser hydrolysiert, wobei die Base größtenteils als KOH in die wäßrige Phase übergeht. Durch Phasenabscheidung kann die entstehende wäßrige KOH-Lösung abgetrennt werden. Die Wertstoffe verbleiben in der organischen Phase und können nach Hydrolyse und anschließender Neutralisation, vorzugsweise mit Eisessig, destillativ isoliert werden. Das dabei abdestillierte Lösungsmittel kann wiederverwendet werden.

20

In dem erfindungsgemäßen Verfahren kann die Reaktionsmischung während der gesamten Umsetzung gut gerührt werden. Dadurch werden hohe Ausbeuten von im allgemeinen mindestens 70 %, bevorzugt mindestens 80 % erzielt.

25 Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung zusätzlich.

Beispiele

Beispiel 1 - Herstellung von Dimethylhexindiol:

30

In einen mit Rührer versehenen Doppelmantelreaktor werden 114 g Xylol und 112 g

Kalium-*iso*-Butylat (1 mol) eingefüllt ($c(\text{Base})=5\text{mol/l}$). Die Suspension wird auf 30°C temperiert und während der Reaktion bei dieser Temperatur gehalten. Parallel werden über 4 Stunden 58 g Aceton (1 mol) und 13 g Acetylen (0,5 mol) eingeleitet. Nach 2 h Nachreaktion wird mit 120 g Wasser hydrolysiert. Nach Abtrennung der organischen Phase und Neutralisation mit 7 g Eisessig lassen sich bei einem Umsatz von 98 % (bezogen auf Aceton) 61,5 g Dimethylhexindiol (entsprechend 86 % Ausbeute) isolieren. Daneben wird in 4 % Ausbeute der Alkinmonoalkohol Methylbutinol erhalten.

10 Vergleichsbeispiel 1

In einen mit Rührer versehenen Doppelmantelreaktor werden 376 g Xylol und 97 g Kalium-*iso*-Butylat (0,87 mol) eingefüllt ($c(\text{Base})=1,8\text{mol/l}$). Die Suspension wird auf 30°C temperiert und während der Reaktion bei dieser Temperatur gehalten. Parallel werden über 4 Stunden 92 g Aceton (1,59 mol) und 20 g Acetylen (0,77 mol) eingeleitet. Nach 2 h Nachreaktion wird mit 105 g Wasser hydrolysiert. Nach Abtrennung der organischen Phase und Neutralisation mit 0,7 g Eisessig lassen sich bei einem Umsatz von 86 % (bezogen auf Aceton) 58,7 g Dimethylhexindiol (entsprechend 52 % Ausbeute isolieren). Daneben wird noch in 14,4 % Ausbeute der Alkinmonoalkohol Methylbutinol erhalten.

Vergleichsbeispiel 2 (EP-A 0 285 755)

In einen mit Rührer versehenen Doppelmantelreaktor werden 350 g Methyl-*tert*.-butylether und 74 g Kaliumhydroxid-Pulver (85 %) eingefüllt. Die Suspension wird auf 20°C temperiert und während der Reaktion bei dieser Temperatur gehalten. Parallel werden über 4 Stunden 69,9 g Aceton und 15,6 g Acetylen eingeleitet. Nach 1 h Nachreaktion wird mit 150 g Wasser hydrolysiert. Nach Abtrennung der organischen Phase und Neutralisation mit 13 g Eisessig lassen sich bei einem Umsatz von 92 % (bezogen auf Aceton) 61,3 g Dimethylhexindiol (entsprechend 72 % Ausbeute) isolieren. Der Reaktionsansatz wurde gegen Reaktionsende unrührbar

fest.

Beispiel 2 - Herstellung von Dimethylhexindiol via Methylbutinol:

- 5 In einen mit Rührer versehenen Doppelmantelreaktor werden 114 g Xylol und 112 g Kalium-*iso*-Butylat (1 mol) eingefüllt. Die Suspension wird auf 30°C temperiert und während der Reaktion bei dieser Temperatur gehalten. Parallel werden über 4 Stunden 29 g Aceton (0,5 mol) und 42 g Methylbutinol (0,5 mol) eingeleitet. Nach 2 h Nachreaktion wird mit 120 g Wasser hydrolysiert. Nach Abtrennung der
10 organischen Phase und Neutralisation mit 13 g Eisessig lassen sich bei einem Umsatz von 98 % (bezogen auf Aceton) 58,7 g Dimethylhexindiol (entsprechend 83 % Ausbeute) isolieren.

Vergleichsbeispiel 3

- 15 In einen mit Rührer versehenen Doppelmantelreaktor werden 114 g Xylol und 112 g Kalium-*iso*-Butylat (1 mol) eingefüllt. Die Suspension wird auf 30°C temperiert und während der Reaktion bei dieser Temperatur gehalten. Parallel werden über 4 Stunden 55,1 g Aceton (0,95 mol) und 80 g Methylbutinol (0,95 mol) eingeleitet.
20 Nach 2 h Nachreaktion wird mit 120 g Wasser hydrolysiert. Nach Abtrennung der organischen Phase und Neutralisation mit 21 g Eisessig lassen sich bei einem Umsatz von 93 % (bezogen auf Aceton) 93 g Dimethylhexindiol (entsprechend 69 % Ausbeute) isolieren. Daneben wird in 14,3 % Ausbeute der Alkinmonoalkohol Methylbutinol erhalten.

25

Beispiel 3 - Herstellung von 4,7-Dihydroxy-2,4,7,9-tetramethyl-hex-5-in:

- In einen mit Rührer versehenen Doppelmantelreaktor werden 310 g Xylol und 224 g Kalium-*iso*-Butylat (2 mol) eingefüllt. Die Suspension wird auf 30°C temperiert und
30 während der Reaktion bei dieser Temperatur gehalten. Parallel werden über 4 Stunden 200 g Methylisobutylketon (2 mol) und 26 g Acetylen (1 mol) eingeleitet.

Nach 2 h Nachreaktion wird mit 230 g Wasser hydrolysiert. Nach Abtrennung der organischen Phase und Neutralisation mit Eisessig lassen sich bei einem Umsatz von 89 % (bezogen auf Aceton) 330 g 4,7 Dihydroxy-2,4,7,9-tetramethyl-hex-5-in (entsprechend 73 % Ausbeute isolieren).

5

Konzentrationsabhängigkeit der Selektivität der Umsetzung von Aceton mit Acetylen zu Dimethylhexindiol unter Einsatz einer Suspension von Kalium-*iso*-Butylat in Xylol bei verschiedenen Gewichtsverhältnissen zwischen der K-Base in Xylol und Aceton

10

Beispiel 4 - Herstellung von Dimethylhexindiol (K-Base in Xylol/Aceton=6,4)

In einen mit Rührer versehenen Doppelmantelreaktor werden 228 g Xylol und 112 g Kalium-*iso*-Butylat eingefüllt. Die Suspension wird auf 30°C temperiert und während der Reaktion bei dieser Temperatur gehalten. Parallel werden über 4 Stunden 53,3 g Aceton und 11,7 g Acetylen eingeleitet. Nach 2 h Nachreaktion wird mit 120 g Wasser hydrolysiert. Nach Abtrennung der organischen Phase und Neutralisation mit 13 g Eisessig lassen sich bei einem Umsatz von 98 % (bezogen auf Aceton) 57,1 g Dimethylhexindiol (entsprechend 88 % Ausbeute) isolieren. Daneben wird in 7 % Ausbeute der Alkinmonoalkohol Methylbutinol erhalten.

20

Beispiel 5 - Herstellung von Dimethylhexindiol (K-Base in Xylol/Aceton=4,5):

In einen mit Rührer versehenen Doppelmantelreaktor werden 114 g Xylol und 112 g Kalium-*iso*-Butylat eingefüllt. Die Suspension wird auf 30°C temperiert und während der Reaktion bei dieser Temperatur gehalten. Parallel werden über 4 Stunden 53,3 g Aceton und 11,7 g Acetylen eingeleitet. Nach 2 h Nachreaktion wird mit 120 g Wasser hydrolysiert. Nach Abtrennung der organischen Phase und Neutralisation mit 11 g Eisessig lassen sich bei einem Umsatz von 98 % (bezogen auf Aceton) 56,7 g Dimethylhexindiol (entsprechend 87 % Ausbeute) isolieren.

30

Daneben wird in 7 % Ausbeute der Alkinmonoalkohol Methylbutinol erhalten.

Beispiel 6 - Herstellung von Dimethylhexindiol (K-Base in Xylol/Aceton=3,6):

- 5 In einen mit Rührer versehenen Doppelmantelreaktor werden 80 g Xylol und 112 g Kalium-*iso*-Butylat eingefüllt. Die Suspension wird auf 30°C temperiert und während der Reaktion bei dieser Temperatur gehalten. Parallel werden über 4 Stunden 53,5 g Aceton und 11,7 g Acetylen eingeleitet. Nach 2 h Nachreaktion wird mit 120 g Wasser hydrolysiert. Nach Abtrennung der organischen Phase und
- 10 Neutralisation mit 15 g Eisessig lassen sich bei einem Umsatz von 98 % (bezogen auf Aceton) 51,8 g Dimethylhexindiol (entsprechend 79 % Ausbeute) isolieren. Daneben wird in 5 % Ausbeute der Alkinmonoalkohol Methylbutinol erhalten.

15 **Beispiel 7 - Herstellung von Dimethylhexindiol (K-Base in Xylol/Aceton=3,2)**

- In einen mit Rührer versehenen Doppelmantelreaktor werden 114 g Xylol und 224 g Kalium-*iso*-Butylat eingefüllt. Die Suspension wird auf 30°C temperiert und während der Reaktion bei dieser Temperatur gehalten. Parallel werden über 4
- 20 Stunden 107 g Aceton und 23,4 g Acetylen eingeleitet. Nach 2 h Nachreaktion wird mit 240 g Wasser hydrolysiert. Nach Abtrennung der organischen Phase und Neutralisation mit 18 g Eisessig lassen sich bei einem Umsatz von 98 % (bezogen auf Aceton) 91,6 g Dimethylhexindiol (entsprechend 70 % Ausbeute) isolieren. Daneben wird in 4 % Ausbeute der Alkinmonoalkohol Methylbutinol erhalten.

5

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Alkindiolen durch Umsetzung von Ketonen mit
acetylenischen Kohlenwasserstoffen in einem organischen Lösungsmittel in
Gegenwart von Base, die Kaliumalkoholate primärer und/oder sekundärer
Alkohole enthält, unter Bildung von aus der Reaktionsmischung ausfallenden
Addukten aus Alkinmonoalkoholen und/oder Alkindiolen und Base, dadurch
gekennzeichnet, daß die Stöchiometrien der Reaktionspartner so gewählt wer-
den, daß gelartige Addukte entstehen, die eine sphärische Oberfläche
aufweisen, wodurch die Reaktionsmischung während der gesamten Umsetzung
rührbar bleibt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als acetylenischer
Kohlenwasserstoff Acetylen eingesetzt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß Acetylen in
stöchiometrischer Menge bezüglich des Ketons eingesetzt wird und das
Verhältnis von Kaliumalkoholat zu Keton 0,9 : 1 bis 2,1 : 1 beträgt.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis von
Kaliumalkoholat zur Keton 1,1 : 1 bis 1,3 : 1 beträgt.
5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als acetylenischer
Kohlenwasserstoff Alkinmonoalkohol eingesetzt wird.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis von
Alkinmonoalkohol zu Keton 1 : 0,8 bis 1 : 1,2 und das Verhältnis von

Kaliumalkoholat zu Keton 1,5 : 1 bis 2,2 : 1 beträgt.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß
Ketone ausgewählt aus Aceton, Methylisobutylketon und Cyclohexanon einge-
5 setzt werden.
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß als Keton Aceton
eingesetzt wird.
- 10 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß als
Lösungsmittel Kohlenwasserstoffe eingesetzt werden.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß als
Kaliumalkoholate Kaliumbutylate eingesetzt werden.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Application No.

PCT/EP 99/05933

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C07C29/42

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 20 08 675 A (BASF) 9 September 1971 (1971-09-09) cited in the application the whole document	1
A	DE 20 47 446 A (BASF) 30 March 1972 (1972-03-30) cited in the application the whole document	1

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

18 November 1999

Date of mailing of the international search report

30/11/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

English, R

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/05933

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 2008675 A	09-09-1971	BE 763306 A	16-07-1971
		CA 942749 A	26-02-1974
		CH 554822 A	15-10-1974
		FR 2078998 A	05-11-1971
		GB 1329815 A	12-09-1973
DE 2047446 A	30-03-1972	BE 773057 A	24-03-1972
		CH 559155 A	28-02-1975
		FR 2108342 A	19-05-1972
		GB 1354011 A	05-06-1974
		IT 944719 B	20-04-1973
		NL 7112686 A	28-03-1972

INTERNATIONAL RECHERCHENBERICHT

Im nationalen Aktenzeichen

PCT/EP 99/05933

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C07C29/42

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 20 08 675 A (BASF) 9. September 1971 (1971-09-09) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1
A	DE 20 47 446 A (BASF) 30. März 1972 (1972-03-30) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindeterischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindeterischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

18. November 1999

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

30/11/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 661 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3018

Bevollmächtigter Bediensteter

English, R

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Im nationalen Aktenzeichen

PCT/EP 99/05933

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
DE 2008675	A	09-09-1971	BE	763306 A	16-07-1971
			CA	942749 A	26-02-1974
			CH	554822 A	15-10-1974
			FR	2078998 A	05-11-1971
			GB	1329815 A	12-09-1973
DE 2047446	A	30-03-1972	BE	773057 A	24-03-1972
			CH	559155 A	28-02-1975
			FR	2108342 A	19-05-1972
			GB	1354011 A	05-06-1974
			IT	944719 B	20-04-1973
			NL	7112686 A	28-03-1972

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESSENS

Absender: MIT DER INTERNATIONALEN VORLÄUFIGEN
PRÜFUNG BEAUFTRAGTE BEHÖRDE

Patent- u. Rechtsanwälte
Galileiplatz 1, München

13. Okt. 2000

PCT
Bearb.

4

An:

ISENBRUCK Günter
BARDEHLE PAGENBERG DOST
ALTENBURG GEISSLER ISENBRUCK
Theodor-Heuss-Anlage 12
D-68165 Mannheim
ALLEMAGNE

Patent- u. Rechtsanwälte
Mannheim

11. Okt. 2000

Frist:
Bearb.

17.10.2000
26. Monate

MITTEILUNG ÜBER DIE ÜBERSENDUNG
DES INTERNATIONALEN VORLÄUFIGEN
PRÜFUNGSBERICHTS
(Regel 71.1 PCT)

Absendedatum
(Tag/Monat/Jahr)

10.10.2000

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts
NAE19980211PC

WICHTIGE MITTEILUNG

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP99/05933

Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr)
13/08/1999

Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr)
17/08/1998

Anmelder

BASF AKTIENGESELLSCHAFT et al.

1. Dem Anmelder wird mitgeteilt, daß ihm die mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragte Behörde hiermit den zu der internationalen Anmeldung erstellten internationalen vorläufigen Prüfungsbericht, gegebenenfalls mit den dazugehörigen Anlagen, übermittelt.
2. Eine Kopie des Berichts wird - gegebenenfalls mit den dazugehörigen Anlagen - dem Internationalen Büro zur Weiterleitung an alle ausgewählten Ämter übermittelt.
3. Auf Wunsch eines ausgewählten Amtes wird das Internationale Büro eine Übersetzung des Berichts (jedoch nicht der Anlagen) ins Englische anfertigen und diesem Amt übermitteln.

4. ERINNERUNG

Zum Eintritt in die nationale Phase hat der Anmelder vor jedem ausgewählten Amt innerhalb von 30 Monaten ab dem Prioritätsdatum (oder in manchen Ämtern noch später) bestimmte Handlungen (Einreichung von Übersetzungen und Entrichtung nationaler Gebühren) vorzunehmen (Artikel 39 (1)) (siehe auch die durch das Internationale Büro im Formblatt PCT/IB/301 übermittelte Information).

Ist einem ausgewählten Amt eine Übersetzung der internationalen Anmeldung zu übermitteln, so muß diese Übersetzung auch Übersetzungen aller Anlagen zum internationalen vorläufigen Prüfungsbericht enthalten. Es ist Aufgabe des Anmelders, solche Übersetzungen anzufertigen und den betroffenen ausgewählten Ämtern direkt zuzuleiten.

Weitere Einzelheiten zu den maßgebenden Fristen und Erfordernissen der ausgewählten Ämter sind Band II des PCT-Leitfadens für Anmelder zu entnehmen.

Name und Postanschrift der mit der internationalen Prüfung
beauftragten Behörde



Europäisches Patentamt
D-80298 München
Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d
Fax: +49 89 2399 - 4465

Bevollmächtigter Bediensteter

Pfitzer, G

Tel. +49 89 2399-8032



VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT



(Artikel 36 und Regel 70 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts NAE19980211PC	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsbericht (Formblatt PCT/IPEA/416)	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP99/05933	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 13/08/1999	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Tag) 17/08/1998
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK C07C29/42		
Anmelder BASF AKTIENGESELLSCHAFT et al.		

1. Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationale vorläufigen Prüfung beauftragte Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.
2. Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 3 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.
- ☒ Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).
- Diese Anlagen umfassen insgesamt 2 Blätter.

3. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:

- I ☒ Grundlage des Berichts
- II ☐ Priorität
- III ☐ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
- IV ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
- V ☒ Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderische Tätigkeit und der gewerbliche Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
- VI ☐ Bestimmte angeführte Unterlagen
- VII ☐ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
- VIII ☐ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags 19/01/2000	Datum der Fertigstellung dieses Berichts 10.10.2000
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde:  Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Bevollmächtigter Bediensteter Sen, A Tel. Nr. +49 89 2399 8328 

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP99/05933

I. Grundlage des Berichts

1. Dieser Bericht wurde erstellt auf der Grundlage (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigelegt, weil sie keine Änderungen enthalten.*):

Beschreibung, Seiten:

1-11 ursprüngliche Fassung

Patentansprüche, Nr.:

1-8 eingegangen am 26/06/2000 mit Schreiben vom 23/06/2000

2. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

- ☐ Beschreibung, Seiten:
- ☐ Ansprüche, Nr.:
- ☐ Zeichnungen, Blatt:

3. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)):

4. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Feststellung

Neuheit (N)	Ja: Ansprüche	1-8
	Nein: Ansprüche	
Erfinderische Tätigkeit (ET)	Ja: Ansprüche	1-8
	Nein: Ansprüche	
Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)	Ja: Ansprüche	1-8
	Nein: Ansprüche	

2. Unterlagen und Erklärungen

siehe Beiblatt

SEKTION V:

Die vorliegende Anmeldung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Alkindiolen durch Umsetzung von Ketonen mit acetylenischen Kohlenwasserstoffen.

Aufgabe ist ein Verfahren zur Herstellung von Alkindiolen bereitzustellen, das "mit einer wirtschaftlich vertretbaren Menge eines gebräuchlichen organischen Lösungsmittel auskommt. Die Reaktionsmischung soll während der gesamten Reaktionsdauer gut rührbar bleiben, so daß eine geregelte Abfuhr der Reaktionswärme und gute Umsätze gewährleistet sind", siehe Seite 2, Zeile 30 - Seite 3, Zeile 3. Diese Aufgabe wurde durch Verwendung von festgelegten Molverhältnissen der Reaktionspartner zueinander gelöst. Dadurch wurde erreicht, daß gelartige Addukte entstehen, die eine sphärische Oberfläche aufweisen, wodurch die Reaktionsmischung während der gesamten Umsetzung rührbar bleibt.

Mit Brief vom 23.06 00 wurden Vergleichsversuche eingereicht, in denen die Viskosität der Reaktionsmischungen gemäß DE-A 2008675 (D1, auf Seite 2 der Anmeldung erwähnt) und gemäß der vorliegenden Anmeldung in Abhängigkeit von der Zeit bestimmt wurde. Des weiteren wurden der Umsatz an eingesetztem Keton, die Selektivität der Umsetzung sowie die Ausbeute der Umsetzung angegeben [siehe Brief des Anmelders, Seiten 6 - 8].

11 22 05 00

² bei einem Einsatz von Acetylen als acetylenischen Kohlenwasserstoff ein Verhältnis ¹² von eingesetztem Keton zu Acetylen von 1,9 bis 2,1 zu 1 und ein Verhältnis von Kaliumalkoholat zu dem eingesetzten Keton von 0,9 bis 2,1 zu 1 eingehalten wird und bei Einsatz von Alkinmonoalkoholen als acetylenischen Kohlenwasserstoffen ein Verhältnis von dem eingesetzten Alkinmonoalkohol zu dem eingesetzten Keton von 1 zu 0,8 bis 1,2 und ein Verhältnis von Kaliumalkoholat zu dem eingesetzten Keton von 1,5 bis 2,2 zu 1 eingehalten wird, so

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Alkindiolen durch Umsetzung von Ketonen mit acetylenischen Kohlenwasserstoffen ¹ in einem organischen Lösungsmittel in Gegenwart von Base, die Kaliumalkoholate primärer und/oder sekundärer Alkohole enthält, unter Bildung von aus der Reaktionsmischung ausfallenden Addukten aus Alkinmonoalkoholen und/oder Alkindiolen und Base, dadurch gekennzeichnet, daß ² die Stöchiometrien der Reaktionspartner so gewählt werden, daß gelartige Addukte entstehen, die eine sphärische Oberfläche aufweisen, wodurch die Reaktionsmischung während der gesamten Umsetzung rührbar bleibt.

¹ ausgewählt aus Acetylen und Alkinmonoalkoholen,

- ~~2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als acetylenischer Kohlenwasserstoff Acetylen eingesetzt wird.~~

³ bei Einsatz von Acetylen als acetylenischem Kohlenwasserstoff,

- ~~3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß ³ Acetylen in stöchiometrischer Menge bezüglich des Ketons eingesetzt wird und das Verhältnis von Kaliumalkoholat zu Keton ¹ ^{1,5} 0,9 : 1 bis 2,1 : 1 beträgt.~~

- ~~4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis von Kaliumalkoholat zur Keton ² 1,1 : 1 bis 1,3 : 1 beträgt.~~

- ~~5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als acetylenischer Kohlenwasserstoff Alkinmonoalkohol eingesetzt wird.~~

- ~~6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß ⁴ das Verhältnis von Alkinmonoalkohol zu Keton ¹ ^{1:1} 1 : 0,8 bis 1 : 1,2 und das Verhältnis von~~

⁴ bei Einsatz eines Alkinmonoalkohols als acetylenischem Kohlenwasserstoff,

H 26 06 00

13

Kaliumalkoholat zu Keton ^{1,3}~~1,5~~ : 1 bis ^{2,1}~~2,2~~ : 1 beträgt.

- 5 ⁷~~5~~. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis ⁴~~6~~, dadurch gekennzeichnet, daß Ketone ausgewählt aus Aceton, Methylisobutylketon und Cyclohexanon eingesetzt werden.
- ⁸~~6~~. Verfahren nach Anspruch ⁵~~7~~, dadurch gekennzeichnet, daß als Keton Aceton eingesetzt wird.
- 10 ⁹~~7~~. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis ⁶~~8~~, dadurch gekennzeichnet, daß als Lösungsmittel Kohlenwasserstoffe eingesetzt werden.
- ¹⁰~~8~~. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis ⁷~~9~~, dadurch gekennzeichnet, daß als Kaliumalkoholate Kaliumbutylate eingesetzt werden.

15

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Assistant Commissioner for Patents
United States Patent and Trademark
Office
Box PCT
Washington, D.C.20231
ETATS-UNIS D'AMERIQUE

in its capacity as elected Office

Date of mailing (day/month/year) 16 March 2000 (16.03.00)	
International application No. PCT/EP99/05933	Applicant's or agent's file reference NAE19980211PC
International filing date (day/month/year) 13 August 1999 (13.08.99)	Priority date (day/month/year) 17 August 1998 (17.08.98)
Applicant KINDLER, Alois et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:

19 January 2000 (19.01.00)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election ☒ was

☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Authorized officer Claudio Borton Telephone No.: (41-22) 338.83.38
--	---

A.D.

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT
AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts NAE19980211PC	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übermittlung des internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit zutreffend, nachstehender Punkt 5	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP 99/05933	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 13/08/1999	(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 17/08/1998
Anmelder BASF AKTIENGESELLSCHAFT et al.		

Dieser internationale Recherchenbericht wurde von der Internationalen Recherchenbehörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Internationalen Büro übermittelt.

Dieser internationale Recherchenbericht umfaßt insgesamt 2 Blätter.



Darüber hinaus liegt ihm jeweils eine Kopie der in diesem Bericht genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.

1. Grundlage des Berichts

- a. Hinsichtlich der **Sprache** ist die internationale Recherche auf der Grundlage der internationalen Anmeldung in der Sprache durchgeführt worden, in der sie eingereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.



Die internationale Recherche ist auf der Grundlage einer bei der Behörde eingereichten Übersetzung der internationalen Anmeldung (Regel 23.1 b)) durchgeführt worden.

- b. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale Recherche auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das



in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.



zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.



bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.



bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.



Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.



Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfaßten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

2. ☐ Bestimmte Ansprüche haben sich als nicht recherchierbar erwiesen (siehe Feld I).

3. ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung (siehe Feld II).

4. Hinsichtlich der **Bezeichnung der Erfindung**



wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.



wurde der Wortlaut von der Behörde wie folgt festgesetzt:

5. Hinsichtlich der **Zusammenfassung**



wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.



wurde der Wortlaut nach Regel 38.2b) in der in Feld III angegebenen Fassung von der Behörde festgesetzt. Der Anmelder kann der Behörde innerhalb eines Monats nach dem Datum der Absendung dieses internationalen Recherchenberichts eine Stellungnahme vorlegen.

6. Folgende Abbildung der **Zeichnungen** ist mit der Zusammenfassung zu veröffentlichen: Abb. Nr. _____



wie vom Anmelder vorgeschlagen



weil der Anmelder selbst keine Abbildung vorgeschlagen hat.



weil diese Abbildung die Erfindung besser kennzeichnet.



keine der Abb.

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/05933

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C07C29/42

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 20 08 675 A (BASF) 9. September 1971 (1971-09-09) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument ---	1
A	DE 20 47 446 A (BASF) 30. März 1972 (1972-03-30) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument -----	1



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

18. November 1999

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

30/11/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

English, R

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/05933

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 2008675 A	09-09-1971	BE 763306 A	16-07-1971
		CA 942749 A	26-02-1974
		CH 554822 A	15-10-1974
		FR 2078998 A	05-11-1971
		GB 1329815 A	12-09-1973
DE 2047446 A	30-03-1972	BE 773057 A	24-03-1972
		CH 559155 A	28-02-1975
		FR 2108342 A	19-05-1972
		GB 1354011 A	05-06-1974
		IT 944719 B	20-04-1973
		NL 7112686 A	28-03-1972

RECEIVED

JUL 30 2001

TECH CENTER 1600/2900

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference NAE19980211PC	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/EP99/05933	International filing date (day/month/year) 13 August 1999 (13.08.99)	Priority date (day/month/year) 17 August 1998 (17.08.98)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C07C 29/42		
Applicant BASF AKTIENGESELLSCHAFT		

<p>1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.</p> <p>2. This REPORT consists of a total of <u>3</u> sheets, including this cover sheet.</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).</p> <p>These annexes consist of a total of <u>2</u> sheets.</p>	
<p>3. This report contains indications relating to the following items:</p> <p>I <input checked="" type="checkbox"/> Basis of the report</p> <p>II <input type="checkbox"/> Priority</p> <p>III <input type="checkbox"/> Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability</p> <p>IV <input type="checkbox"/> Lack of unity of invention</p> <p>V <input checked="" type="checkbox"/> Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement</p> <p>VI <input type="checkbox"/> Certain documents cited</p> <p>VII <input type="checkbox"/> Certain defects in the international application</p> <p>VIII <input type="checkbox"/> Certain observations on the international application</p>	

Date of submission of the demand 19 January 2000 (19.01.00)	Date of completion of this report 10 October 2000 (10.10.2000)
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP99/05933

I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of *(Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.)*:

- ☐ the international application as originally filed.
- ☒ the description, pages 1-11, as originally filed,
 pages _____, filed with the demand,
 pages _____, filed with the letter of _____,
 pages _____, filed with the letter of _____.
- ☒ the claims, Nos. _____, as originally filed,
 Nos. _____, as amended under Article 19,
 Nos. _____, filed with the demand,
 Nos. 1-8, filed with the letter of 23 June 2000 (23.06.2000),
 Nos. _____, filed with the letter of _____.
- ☐ the drawings, sheets/fig _____, as originally filed,
 sheets/fig _____, filed with the demand,
 sheets/fig _____, filed with the letter of _____,
 sheets/fig _____, filed with the letter of _____.

2. The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages _____
- ☐ the claims, Nos. _____
- ☐ the drawings, sheets/fig _____

3. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

4. Additional observations, if necessary:

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.
PCT/EP 99/05933**V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement****1. Statement**

Novelty (N)	Claims	1-8	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	1-8	YES
	Claims		NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-8	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

The present application pertains to a method for producing alkyne diols by reacting ketones with acetylenic hydrocarbons.

The object is a method for producing alkyne diols that "manage with an economically justifiable amount of a conventional organic solvent. The reaction mixture is intended to remain easily stirrable during the entire reaction time so that a regulated elimination of the reaction heat and good returns are guaranteed" (see page 2, line 30 to page 3, line 3). Said object was attained by using fixed molar ratios of the reactants. Therewith achieved was the formation of gel-like addition compounds having a spherical surface, whereby the reaction mixture remained stirrable throughout the entire conversion.

Filed with the letter of 23 June 2000 are comparative experiments in which the viscosity of the reaction mixtures, as represented by DE-A-20 08 675 (D1, mentioned on page 2 of the application) and the present application, was determined in a time-dependent manner. Furthermore, the letter indicated the conversion of ketone used, the selectivity of the conversion as well as the yield from the conversion [see applicant's letter, pages 6-8].